

HONEYCOMB-LIKE POROUS MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP8311231 (A)

Publication date: 1996-11-26

Inventor(s): KOIWA AKIHIKO; HIYODOU YUKIAKI; HIOKI TATSUMI +

Applicant(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV +

Classification:

- international: **B32B27/30; B32B3/12; C08J9/14; B32B27/30; B32B3/12; C08J9/00; (IPC1-7): B32B27/30; B32B3/12; C08J9/14; C08L101/00**

- European:

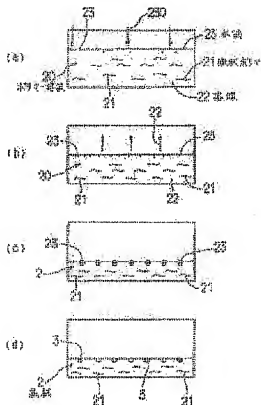
Application number: JP19950143938 19950517

Priority number(s): JP19950143938 19950517

Abstract of JP 8311231 (A)

PURPOSE: To provide an inexpensive easily producible honeycomb-like porous material and to provide a process for its production.

CONSTITUTION: A linear polymer 21 is dissolved in a solvent 22, the prepared solution 20 is cooled to condense vapors such as water vapor 230 in an atmosphere and to thereby incorporate part of the liquid drops such as water drops 23 into the solution 20 from its surface. The solvent 22 is then evaporated, and the liquid drops are removed. Thus, a honeycomb-like material in which many pores 3 are formed on the surface of a base material 2 can be obtained. As the linear polymer, a linear polystyrene or the like is used. It is desirable that dichloromethane is used as the solvent. The above polymer solution may be replaced by a solution formed by feeding a solvent to the surface of a base material made of a linear polymer.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/14			C 0 8 J 9/14	
B 3 2 B 3/12			B 3 2 B 3/12	A
27/30			27/30	B
// C 0 8 L 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-143938

(22) 出願日 平成7年(1995)5月17日

(71) 出願人 000003809

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 小岩井 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 兵頭 志明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 日置 辰徳

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

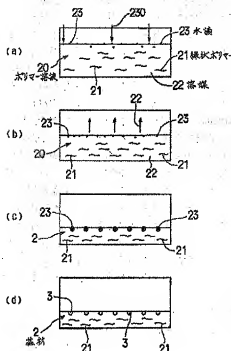
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 ハニカム状多孔質体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安価で製造容易なハニカム状多孔質体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 線状ポリマー21を溶媒22に溶解して、ポリマー溶液20を調製し、次に、ポリマー溶液20を冷却して、雰囲気中の水蒸気230等の蒸気を結露させることによりその水滴23等の液滴の一部をポリマー溶液20の表面から内部に入り込ませる。次に、溶媒22を蒸発させ、その後、液滴を除去する。これにより、多数の細孔3を基材2の表面部に形成したハニカム状多孔質体を得る。ポリマー溶液は、溶媒の蒸発に伴う気化熱によって冷却することができる。線状ポリマーとしては、線状ポリスチレン等を用いる。溶媒としては、ジクロロメタンを用いることが好ましい。また、上記ポリマー溶液の代わりに、線状ポリマーからなる基材の表面に溶媒を供給してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 線状ポリマーを溶媒に溶解してポリマー溶液を調製し、次に、該ポリマー溶液を冷却して、雰囲気中の蒸気を結露させることによりその液滴の一部を上記ポリマー溶液の表面から内部に入り込ませ、次に、上記溶媒を蒸発させ、その後、上記結露した液滴を除去することを特徴とするハニカム状多孔質体の製造方法。

【請求項2】 線状ポリマーからなる基材の表面上に線状ポリマーを溶解させる溶媒を供給して上記線状ポリマーを溶解させ、次に、該線状ポリマーの溶液部を冷却して、雰囲気中の蒸気を結露させることによりその液滴の一部を上記線状ポリマーの溶液部の表面から内部に入り込ませ、次に、上記溶媒を蒸発させ、その後、上記結露した液滴を除去することを特徴とするハニカム状多孔質体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記線状ポリマーは、線状ポリスチレンであることと特徴とするハニカム状多孔質体の製造方法。

【請求項4】 線状ポリマーからなる基材と、該基材の表面に形成した多数の細孔とからなり、該細孔は、ハニカム状に規則配列しており、その直径は、0.2〜10 μ mであることを特徴とするハニカム状多孔質体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多数の細孔を有するハニカム状多孔質体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 ハニカム状多孔質体は、例えば、医薬品、生体関連物質用カプセル、規則構造を有する材料の合成用鋳型、光学材料への応用が期待されている。上記ハニカム状多孔質体を製造する方法としては、例えば、G. Widawski: Nature, vol. 369, p. 387, 1994に開示された方法がある。

【0003】 この方法は、星型ポリマーを含む溶液を、溶媒としての二酸化炭素と共に、水蒸気存在下で乾燥させることによって、図8に示すごとく、直径0.2〜10 μ mの細孔81が基板85の表面に規則的に配列したハニカム状多孔質体82を得るというものである。

【0004】 上記ハニカム状多孔質体の製造に当たっては、室温においてポリマー溶液がゲル化することが必要であると考えられている。そのため、上記星型ポリマーとしては、例えば、図9に示すごとく、複数のポリスチレン71がその中央部710において互いに結合してなる星型ポリスチレン72（図9(a)）、複数のポリスチレン73が球状のポリパラフェニレン74を介して共重合してなるブロック共重合体75（図9(b)）が用いられる。

【0005】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記星型ポリマーの製造に当たっては、合成工程が多く、複雑である

という欠点がある。そのため、星型ポリマーを用いると、ハニカム状多孔質体の製造コストが高くなってしま

【0006】 そこで、高価な星型ポリマーの代わりに、安価な線状ポリマーを用いることが考えられる。しかし、線状ポリマーは、上記のG. Widawski氏による方法では、ハニカム状多孔質体は得られない（同雑誌、p. 387, line 35）。その理由は、一般的に線状ポリマー溶液のゲル化温度が低く、室温ではゲル化しないためであると考えられる。

【0007】 また、線状ポリマーの一種である線状ポリスチレンを含む溶液は、良溶媒としての二酸化炭素又はジクロロメタンを用いても室温ではゲル化しないといわれている（H. Tan: Macromolecules, Vol. 16, p. 28, 1983）。

【0008】 従って、従来、線状ポリマーからなるハニカム状多孔質体を得ることは、困難であると考えられていた。そこで、発明者は、安価に且つ容易にハニカム状多孔質体を製造するべく、鋭利検討を行った。その結果、上記線状ポリマーを用いてハニカム状多孔質体を製造する方法を発明した。

【0009】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、安価で製造容易なハニカム状多孔質体及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題の解決手段】 本願に係る第1発明は、線状ポリマーを溶媒に溶解してポリマー溶液を調製し、次に、該ポリマー溶液を冷却して、雰囲気中の蒸気を結露させることによりその液滴の一部を上記ポリマー溶液の表面から内部に入り込ませ、次に、上記溶媒を蒸発させ、その後、上記結露した液滴を除去することを特徴とするハニカム状多孔質体の製造方法にある。

【0011】 本発明において最も注目すべきことは、線状ポリマーを用いること、該線状ポリマーを含むポリマー溶液を冷却してその内部に結露した液滴の一部を取り込ませること、及び該液滴を、溶媒蒸発後に除去することである。

【0012】 上記線状ポリマーは、主鎖が直鎖状に連なっていれば、側鎖の有無及びその長さは特に限定されない（図2参照）。

【0013】 上記線状ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、1000〜1000000であることが好ましい。1000未満の場合には、ハニカム多孔質体の強度が充分に得られないおそれがある。一方、1000000を超える場合には、ポリマーが溶媒に充分溶解しないおそれがある。

【0014】 また、上記線状ポリマーの分散度（Mw/Mn）は、特に限定されない。尚、上記線状ポリマーの分散度（Mw/Mn）は、重量平均分子量（Mw）を数平均分子量（Mn）により除することにより求められ

る。

【0015】上記線状ポリマーは、溶媒に溶解するものであれば、特に限定されない。上記線状ポリマーとしては、例えば、線状ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートがある。この中、特に線状ポリスチレンを用いることが好ましい。その理由は、ポリスチレンに対する溶媒は種類が多く溶解度が高いからである。上記線状ポリスチレンとは、例えば、ポリスチレンの主鎖が直鎖状に連なっているものである。

【0016】上記溶媒の沸点は、結露させる液滴の沸点よりも低いことが好ましい。その理由は、結露した液滴が、溶媒の蒸発と共に蒸発してしまい、細孔を形成することができないおそれがあるからである。

【0017】また、溶媒の沸点は、常温と同程度又はそれよりも高いことが好ましい。その理由は、常温よりも低いと、常温でのポリマー溶液調製の困難性があるからである。更に、溶媒の沸点は、常温と同程度又は僅かに高いものが好ましい。これにより、常温で溶媒を急速に蒸発させることができる。また、溶媒の急速な蒸発に伴う気化熱によりポリマー溶液を冷却することができる。

【0018】以上のことから、溶媒の沸点は、20〜100℃であることが好ましい。20℃未満の場合には、常温でのポリマー溶液調製の困難性がある。一方、100℃を越える場合には、溶媒の蒸発のためポリマー溶液を高温に晒す必要がある。そのため、雰囲気中の蒸気を結露させることが困難となる。なお、特に好ましくは下限が30℃、上限が50℃である。

【0019】また、溶媒の比重は、液滴の比重よりも大きいことが好ましい。例えば、液滴として水蒸気を結露させる場合には溶媒の比重は、1よりも大きいことが好ましい。その理由は、溶媒の比重が水よりも低い場合には水滴がポリマー溶液の表面に浮上せず、表面に細孔が形成されないおそれがあるからである。

【0020】上記の特性を有する溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、二硫化炭素がある。この中、特に、ジクロロメタンを用いることが好ましい。その理由は、ジクロロメタンは沸点が低いからである。上記液滴は、該線状ポリマーを溶解せず、また、該溶媒と相溶しないものであれば、特に限定されない。液滴の沸点、比重と、該溶媒のそれとの関係は、前述した通りである。上記の特性を有する液滴としては、例えば水滴がある。

【0021】冷却前におけるポリマー溶液中の線状ポリマーの濃度は、0.01〜0.1g/ccであることが好ましい。0.01g/cc未満の場合には、溶媒の蒸発に長時間を要するおそれがある。一方、0.1g/ccを越える場合には、すべての線状ポリマーを溶媒に溶解することが困難となるおそれがある。

【0022】次に、上記ポリマー溶液を冷却する。その冷却温度は、液滴の沸点よりも低く、上記ポリマー溶液の凝固温度よりも高い温度である。冷却方法としては、

例えば、①上記ポリマー溶液を、溶媒の蒸発に伴う気化熱によって冷却する方法、②上記ポリマー溶液自体を、冷蔵庫、冷水等の冷却手段により冷却する方法がある。

【0023】上記冷却は、蒸気の存在する雰囲気下において行う。これにより、雰囲気中の蒸気が結露して、その液滴の一部が上記ポリマー溶液の表面から内部に入り込む。また、雰囲気中の蒸気の相対分圧は、ポリマー溶液、結露させる液滴、及び冷却の条件により異なるが、20〜100%であることが好ましい。20%未満の場合には、ポリマー溶液の表面に、多孔質体を形成するために充分な量の液滴が結露しないおそれがある。

【0024】上記溶媒の蒸発は、例えば、溶媒の自然乾燥、③気流を吹きかけることによる強制乾燥、④積極的に加温して溶媒を蒸発させる方法により行うことができる。この溶媒の蒸発は、上記ポリマー溶液内の液滴が、蒸発しない条件で行うことが好ましい。液滴が溶媒に先んじて蒸発すると、ポリマー溶液に細孔が形成されないおそれがあるからである。

【0025】上記ポリマー溶液内の液滴の除去は、例えば、⑤風扇を吹きかける、⑥真空乾燥させる方法により行うことができる。また、上記液滴の除去の際には、温度を該線状ポリマーの軟化点以上にしない点に留意することが好ましい。その理由は、ヘニカム多孔質構造が破壊されるおそれがあるからである。

【0026】次に、本願に係る第2発明は、線状ポリマーからなる基材の表面に上記線状ポリマーを溶解させる溶媒を供給して上記線状ポリマーを溶解させ、次に、該線状ポリマーの溶液部を冷却して、雰囲気中の蒸気を結露させることによりその液滴の一部を上記線状ポリマーの溶液部の表面から内部に入り込ませ、次に、上記溶媒を蒸発させ、その後、上記結露した液滴を除去することを特徴とするヘニカム状多孔質体の製造方法にある。

【0027】上記製造方法は、線状ポリマーからなる基材表面に溶媒を供給している点で、ポリマー溶液を用いる第1発明と異なる。

【0028】本発明において、上記線状ポリマーからなる基材は、少なくともその表面が線状ポリマーより形成されているものであれば、特に限定しない。例えば、上記基材は、それ自身が線状ポリマーであるもの、その表面部だけが線状ポリマーの膜でありその内部は金属又はセラムクスであるものがある。

【0029】上記基材の表面には、溶媒を供給する。その供給方法は、例えば、⑦基材を溶媒中に浸漬する方法、⑧スプレーにより溶媒を噴霧する方法、⑨スポイト等により溶媒を滴下する方法がある。上記線状ポリマー、上記溶媒、線状ポリマーの溶液部の冷却、溶媒の蒸発、結露した液滴の除去は、上述した第1発明と同様であることが好ましい。

【0030】次に、上記第1、第2発明により製造されるヘニカム状多孔質体としては、例えば、線状ポリマー

からなる基材と、該基材の表面に形成した多数の細孔とからなり、該細孔は、ハニカム状に規則配列しており、その直径は、0.2~10 μ mであることを特徴とするハニカム状多孔質体がある。

【0031】上記細孔の直径は、0.2~10 μ mである。かかる範囲を逸脱する直径の細孔は、上記の製造方法によっては形成し難い。また、0.2 μ m未満の場合には、細孔が細密に配列しない問題がある。10 μ mを越える場合には、細孔の直径が不均一になる問題がある。

【0032】上記ハニカム状多孔質体は、例えば、蛋白質等の巨大分子の分子篩、無機微粒子用の鋳型、規則構造を有する材料の合成用の鋳型、医薬品、生体関連物質用のカプセル、又は光学材料の用途がある。

【0033】

【作用及び効果】本願に係る第1発明においては、ポリマー溶液の冷却により、雰囲気中の蒸気が結露して、その液滴の一部がポリマー溶液の表面から内部に入り込む。

【0034】次に、溶媒を蒸発させる。蒸発初期には、ポリマー溶液の線状ポリマー濃度が低くその粘度も低い。この場合には、液滴は、ポリマー溶液の表面を移動でき、球状に成長しながら細密に凝集する。更に、蒸発が進行すると、線状ポリマーの濃度が高くなり、それに伴って粘度も高くなる。

【0035】そして、蒸発後期において、ポリマー溶液の粘度が、ある臨界点以上になるとはや液滴は成長も移動もすることができなくなった状態の基材が得られる。その後、上記基材より液滴を除去する。これにより、上記基材における液滴の存在していた部分に、細孔が形成されて、多孔質構造のハニカム状多孔質体を得られる。

【0036】従って、上記の製造方法によれば、従来ゲル化しにくい、あるいは、ゲル化しないと考えられていた線状ポリマーを用いてハニカム状多孔質体を得ることができる。また、線状ポリマーは製造容易で安価であるため、ハニカム状多孔質体の製造コストの低減化を図ることができる。

【0037】本願に係る第2発明においては、線状ポリマーからなる基材の表面に溶媒を供給した後、基材の冷却、溶媒の蒸発、液滴の除去を行っている。そのため、上記第1発明と同様に、安価に容易にハニカム状多孔質体を製造することができる。また、本発明のハニカム状多孔質体によれば、コストの低減化を図ることができる。

【0038】本発明によれば、安価で製造容易なハニカム状多孔質体及びその製造方法を提供することができる。

【0039】

【実施例】本発明に係る実施例について、図1~図5を

用いて説明する。本例のハニカム状多孔質体1は、図1に示すごとく、線状ポリマーからなる基材2と、該基材2の表面に形成された多数の細孔3とからなる。

【0040】基材2は、平均厚み20 μ mのポリマー膜である。線状ポリマーの形状は、図2に示すごとく、各ポリマーの主鎖が直鎖状に連なっている。線状ポリマーは、線状ポリスチレンよりなる。この線状ポリスチレンの重量平均分子量(Mw)は14000であり、その数平均分子量(Mn)が4800であって、その分散度

10

(Mw/Mn)は3.0である。

【0041】細孔3は、基材2の表面に、約2.2 μ m周期にハニカム状に規則配列しており、その平均直径は約1.5 μ mである。上記ハニカム状多孔質体であるポリマー薄膜の表面の光学顕微鏡写真を、図3に示す。同図において、六角形状の黒い部分が細孔3である。

【0042】次に、上記ハニカム状多孔質体の製造方法について説明する。まず、上記線状ポリスチレンを、溶媒としてのジクロロメタン(比重1.32)の中に溶解して、ポリマー溶液を調製する。線状ポリスチレンの濃度は、0.05g/ccである。

20

【0043】次に、図4に示すごとく、デシケータ91の中に載置台92を設置し、その上に平皿93を固定する。尚、デシケータ91の内部の大きさは、幅200mm×奥行150mm×高さ170mmである。平皿93の中央部に基台94を固定し、その上にスライドガラス95を載置する。また、平皿93内には、その基台94の周囲に、デシケータ内を飽和水蒸気圧に保持するための蒸留水96を入れる。デシケータ91の上部には、細孔97をはめ込む。そして、デシケータ91内を密閉して、その中の雰囲気、温度21℃、湿度100%RHに保持する。

30

【0044】次に、上記ポリマー溶液を注射器に入れて、注射器の針をゴム栓97に差し込み、上記デシケータ91内のスライドガラス95の上に、0.04mlのポリマー溶液20を滴下し、これを放置する。これにより、図5に示すごとく、ハニカム状多孔質体が形成される。

【0045】即ち、ポリマー溶液を放置すると、溶媒が蒸発する。そして、その気化熱によりポリマー溶液が冷却される。すると、図5(a)に示すごとく、デシケータ91内における雰囲気中の水蒸気230が結露して、ポリマー溶液20の表面から内部に水滴23となってその一部が入り込む。

【0046】溶媒の蒸発初期には、ポリマー溶液20の線状ポリマー21の濃度が低くその粘度が低い。この場合には、図5(b)に示すごとく、水滴23は、ポリマー溶液20の表面を移動でき、球状に成長しながら細密に凝集する。

【0047】更に、溶媒22の蒸発が進むと、ポリマー溶液20の線状ポリマー21の濃度が高くなり、その粘

50

度も高くなる。そして、溶媒の蒸発後期において、ポリマー溶液 20 の粘度がある臨界点以上になると、図 5

(c) に示すごとく、もはや水滴 23 は成長も移動もすることができなくなった状態の基材 2 が得られる。

【0048】その後、上記基材 2 の内部に一部が入り込んだ水滴 23 が蒸発する。これにより、上記基材 2 の水滴の存在していた部分に、細孔 3 が形成される。そして、図 5 (d) に示すごとく、基材 2 の表面に多数の細孔 3 を有する、上記の多孔質構造のハンカム状多孔質体が形成される。

【0049】従って、上記の製造方法によれば、従来ゲル化しにくい、あるいはゲル化しないと考えられていた線状ポリマーを用いてハンカム状多孔質体を得ることができる。また、線状ポリマーは製造容易で安価であるため、ハンカム状多孔質体の製造コストの低減化を図ることができる。

【0050】実施例 2

本例のハンカム状多孔質体は、線状ポリマーの射出成形基板からなる基材と、該基材の表面部に形成した多数の細孔よりなる。線状ポリマーは、線状ポリスチレンである。この線状ポリスチレンは、その重量平均分子量 (Mw) は 270000 であり、その数平均分子量 (Mn) は 108000 であって、分散度 (Mw/Mn) は 2.5 である。

【0051】細孔は、基材の表面部に、約 5.2 μm 周期にハンカム状に規則配列しており、その平均直径は約 3.3 μm である。上記ハンカム状多孔質体である射出成形基板上に形成された微細なパターンを表す光学顕微鏡写真を、図 6 に示す。また、シリカビーズ (平均直径 5 μm) を載せた上記射出成形基板上に形成された微細なパターンを表す光学顕微鏡写真を、図 7 に示す。図 7 において、白くぼやけて見える球の部分がシリカビーズである。同図より、シリカビーズが細孔の上に規則的に配置していることがわかる。

【0052】次に、上記ハンカム状多孔質体の製造方法について説明する。まず、上記射出成形基板からなる基材を準備する。次に、大気雰囲気 (温度 22℃、湿度 60% RH) において、上記基材の表面に、溶媒としてのジクロロメタンをスポイトを用いて約 0.1 ml 滴下する。続いて、大気中において、ドラフトにより、基材表 *40

*面を 3 分間乾燥させる。これにより、上記ハンカム状多孔質体を得られる。

【0053】本例においては、線状ポリマーからなる基材の表面に溶媒を供給して、ポリマー溶液部を形成させ、それを乾燥させている。この乾燥の際には、実施例 1 と同様に溶媒の蒸発による溶液部の冷却、大気中の水蒸気による水滴の生成、溶液部の粘度増加、及び水滴の蒸発といった現象が起こる。そのため、上記実施例 1 と同様に、多数の細孔を有するハンカム状多孔質体を得ることができる。また、安価な線状ポリマーからなる基材を用いているため、製造コストの低減化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 のハンカム状多孔質体の斜視図。

【図 2】実施例 1 の、線状ポリマーの説明図。

【図 3】実施例 1 の、光学顕微鏡により撮影された、ハンカム状多孔質体である薄膜の図面代用写真。

【図 4】実施例 1 のハンカム状多孔質体の製造方法を示す説明図。

【図 5】実施例 1 のハンカム状多孔質体の製造方法を示す、基材の表面部の説明図。

【図 6】実施例 2 の、光学顕微鏡により撮影された、ハンカム状多孔質体である射出成形基板上に形成された微細なパターンを示す図面代用写真。

【図 7】実施例 2 の、光学顕微鏡により撮影された、シリカビーズを載置した、射出成形基板上に形成されたハンカム状多孔質体の微細なパターンを示す図面代用写真。

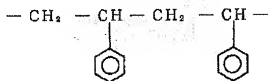
【図 8】従来例の、ハンカム状多孔質体の細孔を示す説明図。

【図 9】従来例の、星型ポリマーの説明図。

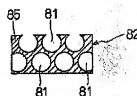
【符号の説明】

- 1...ハンカム状多孔質体,
- 2...基材,
- 20...ポリマー溶液,
- 21...線状ポリマー,
- 22...溶媒,
- 23...水滴,
- 3...細孔,

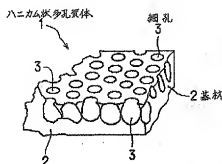
【図 2】



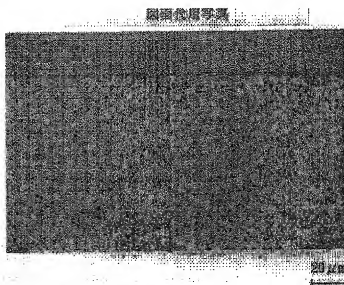
【図 8】



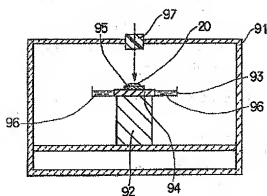
【図1】



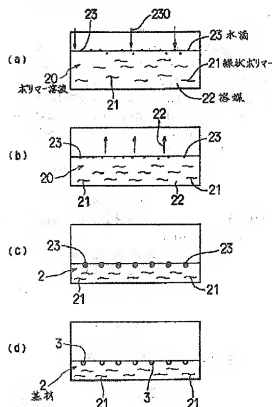
【図3】



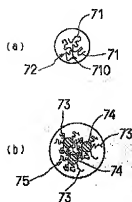
【図4】



【図5】



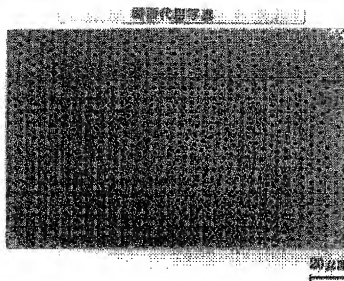
【図9】



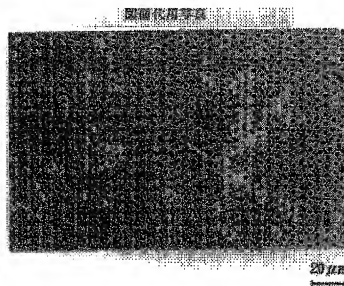
(7)

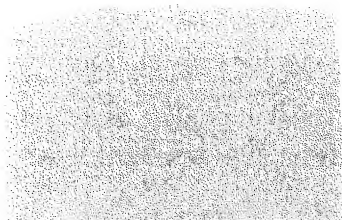
特開平8-311231

【図6】

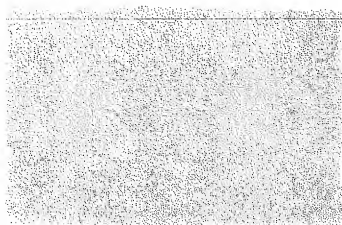


【図7】





114



115